

MINISTÉRIO DA JUSTIÇA



ARQUIVO NACIONAL

Emprego da química na conservação de acervo documental em suporte papel

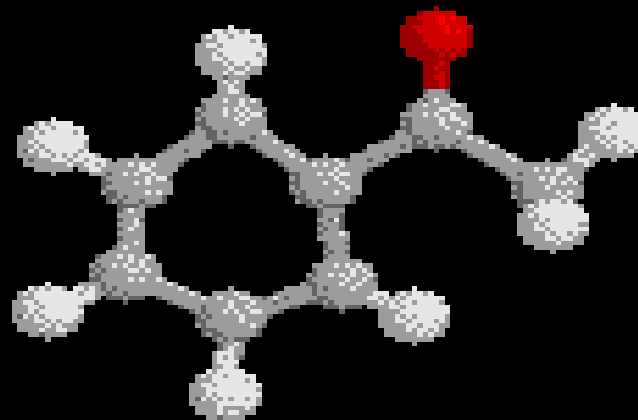
Ms Antonio Gonçalves da Silva

Série Memória e Informação

11 de junho de 2014

Para curar com dor de cabeça

- AAS
- Nome vulgar
- Ácido acetil salicílico
- ~~Nomenclatura~~
- IUPAC
- Ácido 2 acetoxi benzenóico



fonte: [fhttp://en.wikipedia.org/wiki/File:Aspirin3Dan.gif](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Aspirin3Dan.gif)

Sumário

- Introdução
 - Fabricação de papel
 - Produção de documentos
 - Tinta ferrogálica: composição
 - Formação da cor na tinta
 - Deterioração da tinta ferrogálica
 - Conservação da tinta ferriogálica
 - Fatores da deterioração de manuscritos com tinta ferrogálica
- Desacidificação de manuscritos com tinta ferrogálica
 - Envelhecimento de papel
 - Desacidificação por imersão
 - Desacidificação por pincelamento
 - Desacidificação em massa
 - Branqueamento de papel
 - Considerações finais

Objetivo

- Descrever o emprego da química na restauração e na conservação de acervo documental em suporte papel

Ciper Papyrus



Introdução

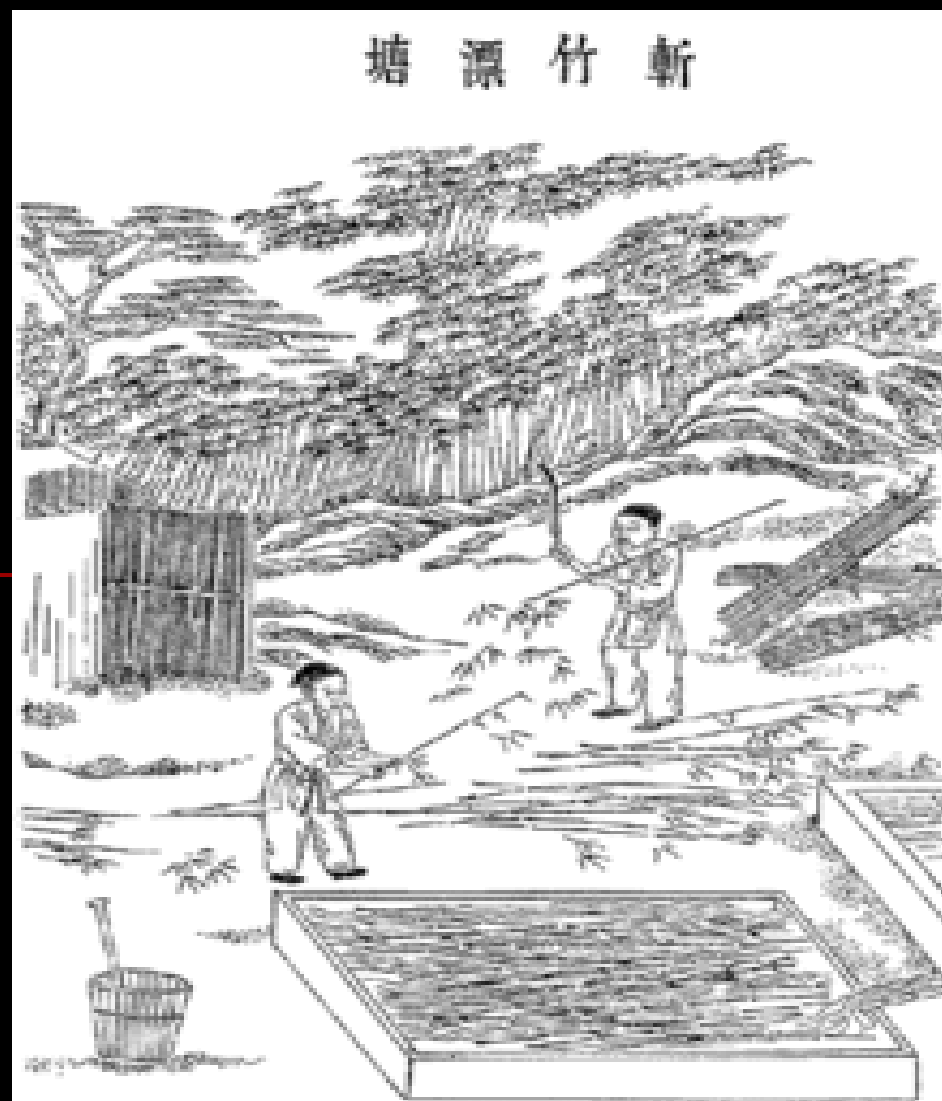
- `Muita confiança foi depositada na tecnologia e nas significativas contribuições que ciências experimentais propiciaram à restauração, a ponto das questões estéticas serem frequentemente esquecidas`.
- Muitos cientista não conhecem as cartas de restauro

Avanços da química

- Século XIX Início da restauração
 - Após transformações técnico, artística e cultural
 - Proteção estatal ao Patrimônio Cultural
 - Após a grande revolução na química do século XVIII
-



Fabricação papel antigo 105 dC



Fabricação de papel moderno

- | | |
|--------------------------------|---|
| → Indústria de celulose | Fábrica de papel |
| ■ Matéria prima: madeira | Matéria-prima |
| ✓ Produto: placa de celulose | fibras de celulose ou
fibras secundárias |
| <hr/> | |
| → Indústria de papel integrada | Produto |
| ■ Matéria-prima | Papel |
| ✓ Madeira | |
| ■ Produto: celulose e papel | |

Fabricação de celulose e papel

- Fabricação de polpa de celulose:
- Matéria prima madeira
- processos químicos
- Polpação ou deslignificação
 - ✓ Àcido
 - ✓ Alcalino
- Branqueamento

Enfardamento celulose

Fabricação de papel

Fabricação papel fibras
1º

Fabricação papel
reciclado

Fibras 2º

Destintamento das fibras
de aparas de papel

Fábrica de celulose

- Deslignificação

Branqueamento



Fonte: <http://www.andravirtual.com/Mostra.asp?Noticias=22788>

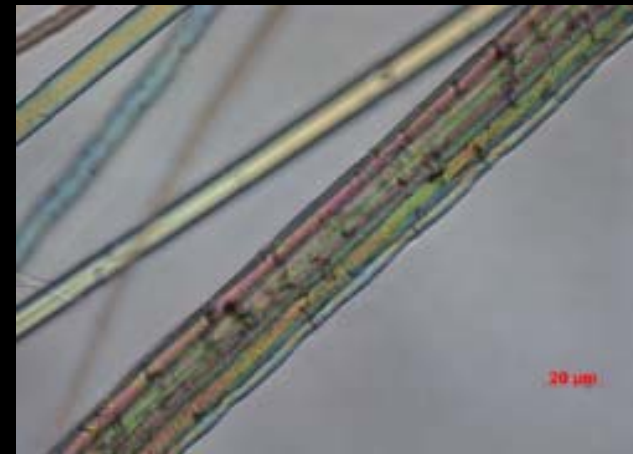
Fabricação de papel

- Indústria integrada
- Produz celulose e papel
- ✓ Interantional Paper
- ✓ Suzano Papel e Cel
- ✓ Trombini
- ✓ Bahia Sul Celulose
- ✓ Champion
- ✓ Ripasa, etc

Indústria de papel

Utiliza polpa de celulose
como mat. Prima

Filiperson



Características polpa para fabricação do papel

- | Polpa | Papel |
|-----------------------------|-----------------|
| ■ 4% fibras de celulose | 92% de fibras |
| ■ Cargas | Colagem externa |
| ■ Adesivos | 8 % de umidade |
| ✓ Colagem interna | |
| ✓ Cola resistência ao úmido | |
| ■ Outros aditivos | |

Fourdrinier: máquina fabricação de papel moderno



Fonte: <http://www.canammachinery.com/minasbasin/>

Produção papel

- Máquina papel
- Secagem do papel com vapor

Bobina jumbo

Papel fabricado segue para corte



Papel: Usos

- Indústria impressão
- Bloco
- Livros,
- Documentos avulsos
- etc.



Embalagens



Produção de documentos

- Impressos
- Processos gráficos de impressão



Manuscritos

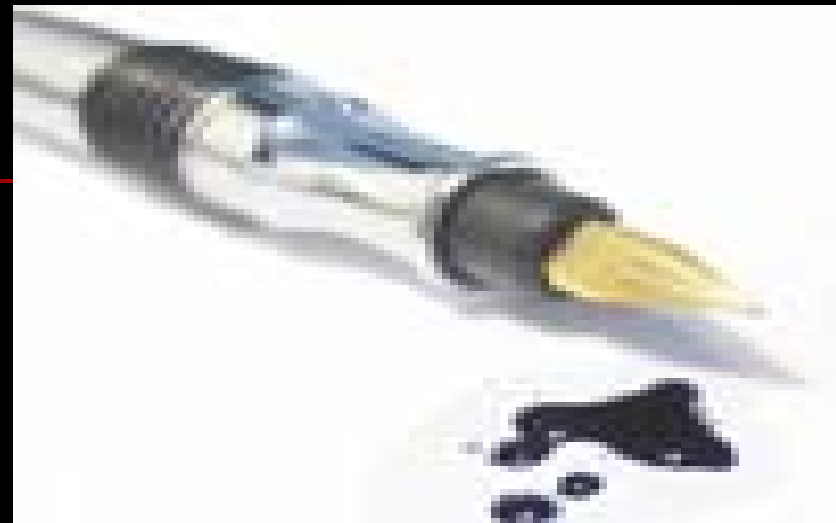
- Utilização de tintas diversas
- Tintas metaloácidas

Grupo de tintas composição tanino vegetal, mineral e goma arábica e solvente

- Cuidados especiais de conservação

Tintas Metaloácidas: Uso

- Europa
- Desde a idade média
- Brasil
- Período colonial
- Até ~ 1950
- Encontrei documentos década 1970 com esta escrita
- Caneta tinta ferrogálica



Tintas metaloácidas

- Vários minerais foram utilizados na composição das tintas
- Fornecendo colorações variadas

Tinta metaloácida
mineral de cobre
Cor azul



Tintas ferrogálica (*Antrametum scriptorium*): Composição

■ Goma arábica

- Minerais ferrosos

■ Tanino vegetal

■ Noz de galha

■ Solvente:

■ Água,

■ Vinho,

■ Urina

■ Cerveja



+



+



+



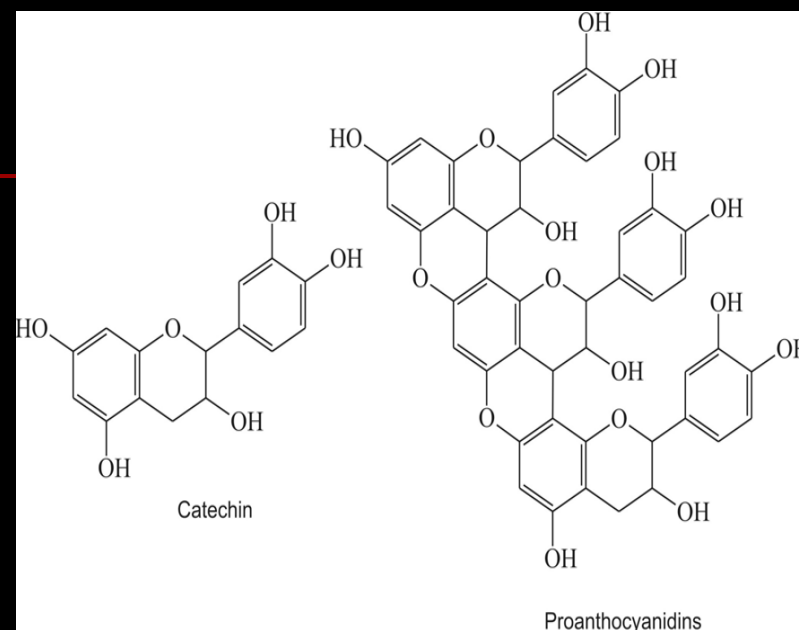
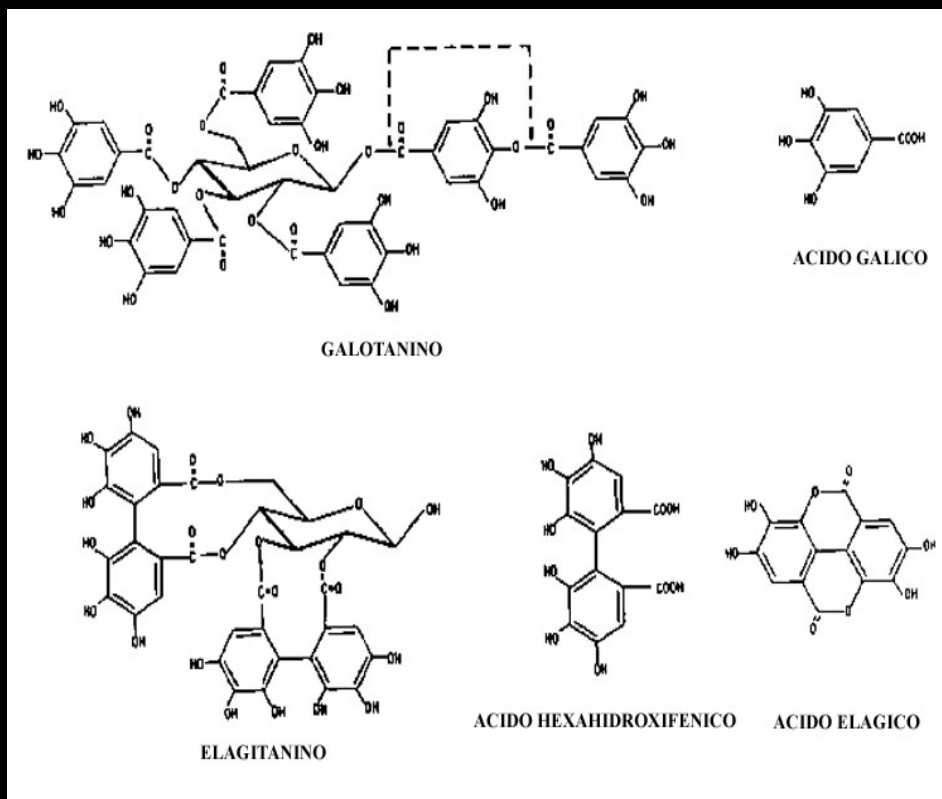
fonte:<http://irongallink.org>

fonte:http://letraslivroseafins.blogspot.com.br/2007_06_01_archive.html

Tipos de taninos

Taninos hidrolissáveis

■ Taninos condensado



Produto de interesse dos taninos

- Tanino



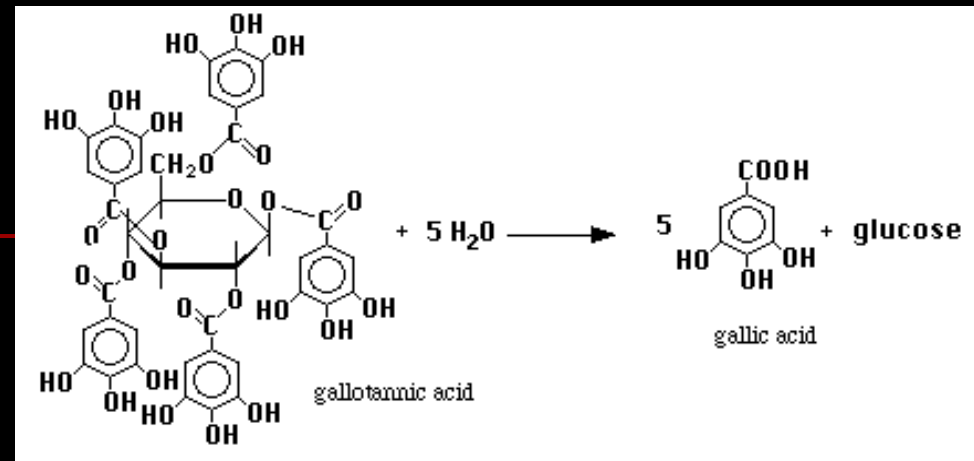
- Ácido gálico



Quebra do tanino hidrolisado liberando ácido gálico

- No preparo da tinta o tanino é hidrolisado
- liberando o ácido gálico
- Para poder reagir com os íons metálicos
- Dar cor a tinta

Ácido Gálico

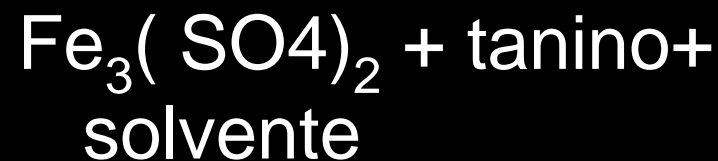


Formação da cor

- A tinta após o preparo não tem a sua cor final
- Esta se desenvolve pela reação química do ácido gálico com os íons metálicos
- Formando o tanato de ferro

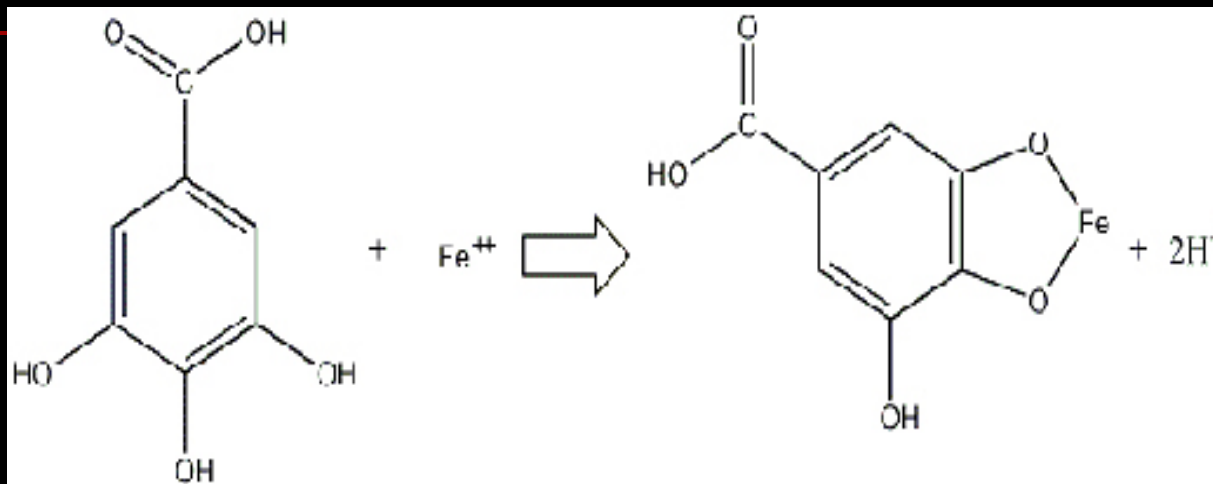
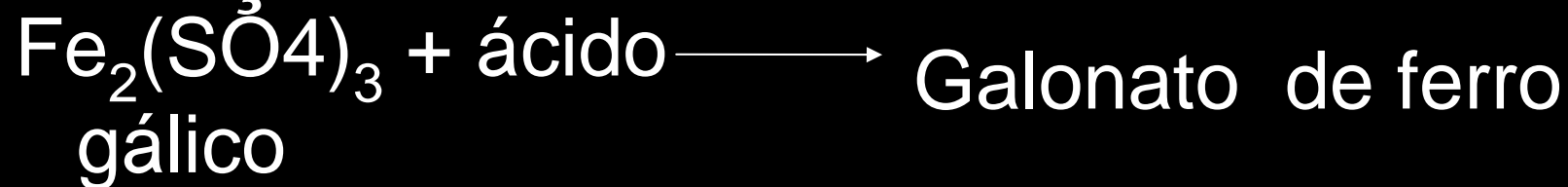
O tanato de ferro formado dá a cor escura a tinta

Este possui grupos cromóforos



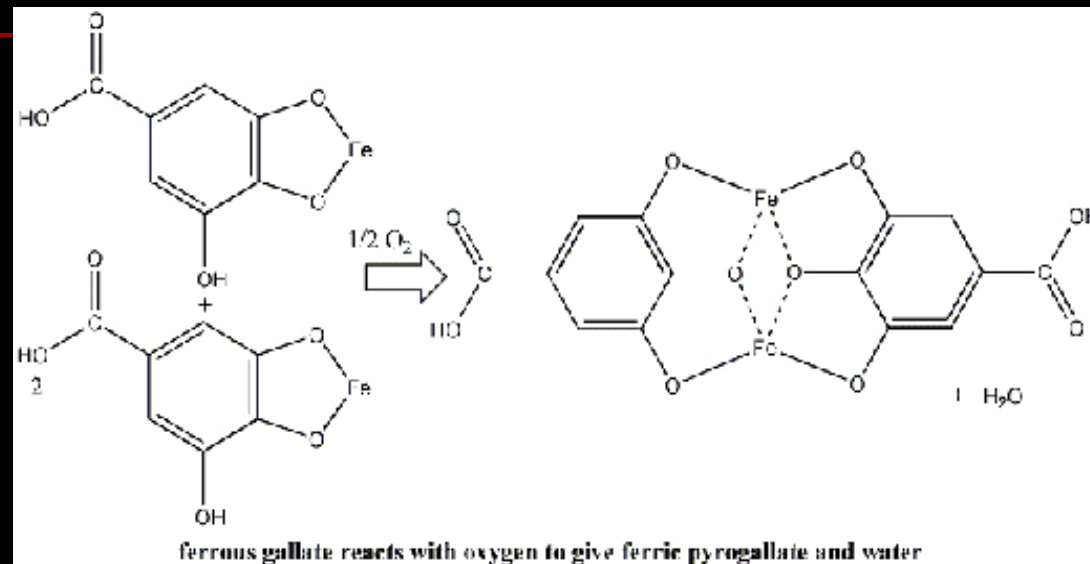
Tinta ferrogálica

Formação da cor inicial



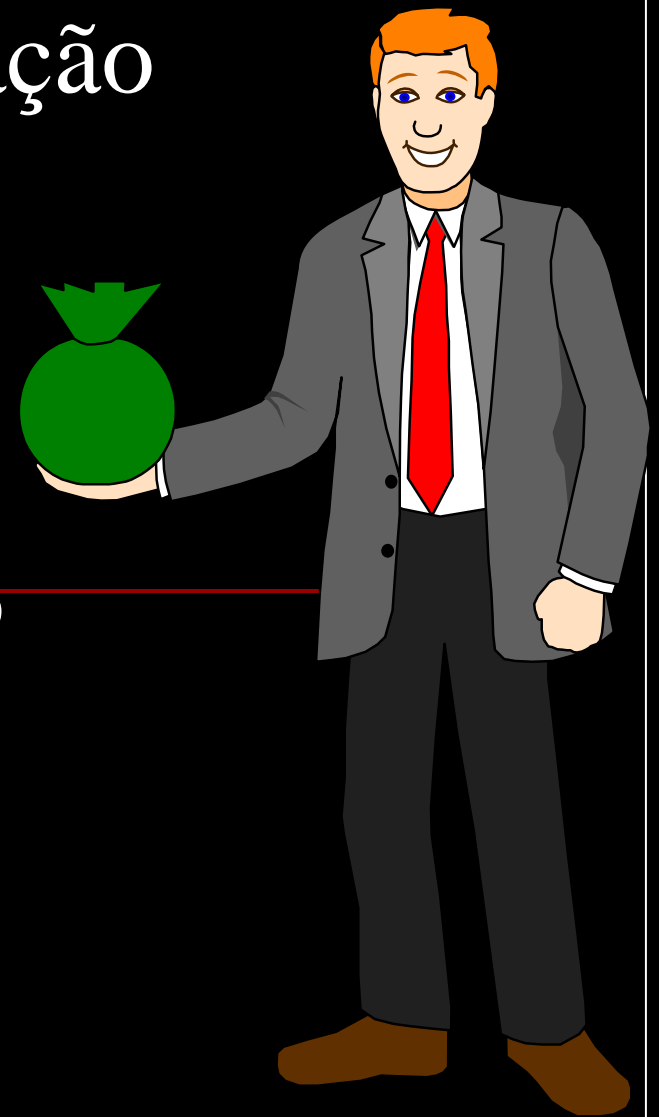
Intensificação da cor na tinta

- 2 galonato de Fe \rightarrow Formação do complexo gálonato ferroso



Formação de cor e deterioração

- Quando utilizada no papel a tinta ferrogálica geralmente já está oxidada, para dar coloração escura.
- Durante seu envelhecimento
- O complexo colorido é reduzido, pelo Fe^{+2} a tanino oxigenado.
- Iniciando a deterioração da tinta
- E do suporte, papel



Degradação da Tintas ferrogálica: depende:

- Características da tinta nova ou velha
- Tipo de tanino
 - ✓ Hidrolisado
 - ✓ Condensado
- Razão entre os ingredientes

Corrosão da tinta ferrogálica

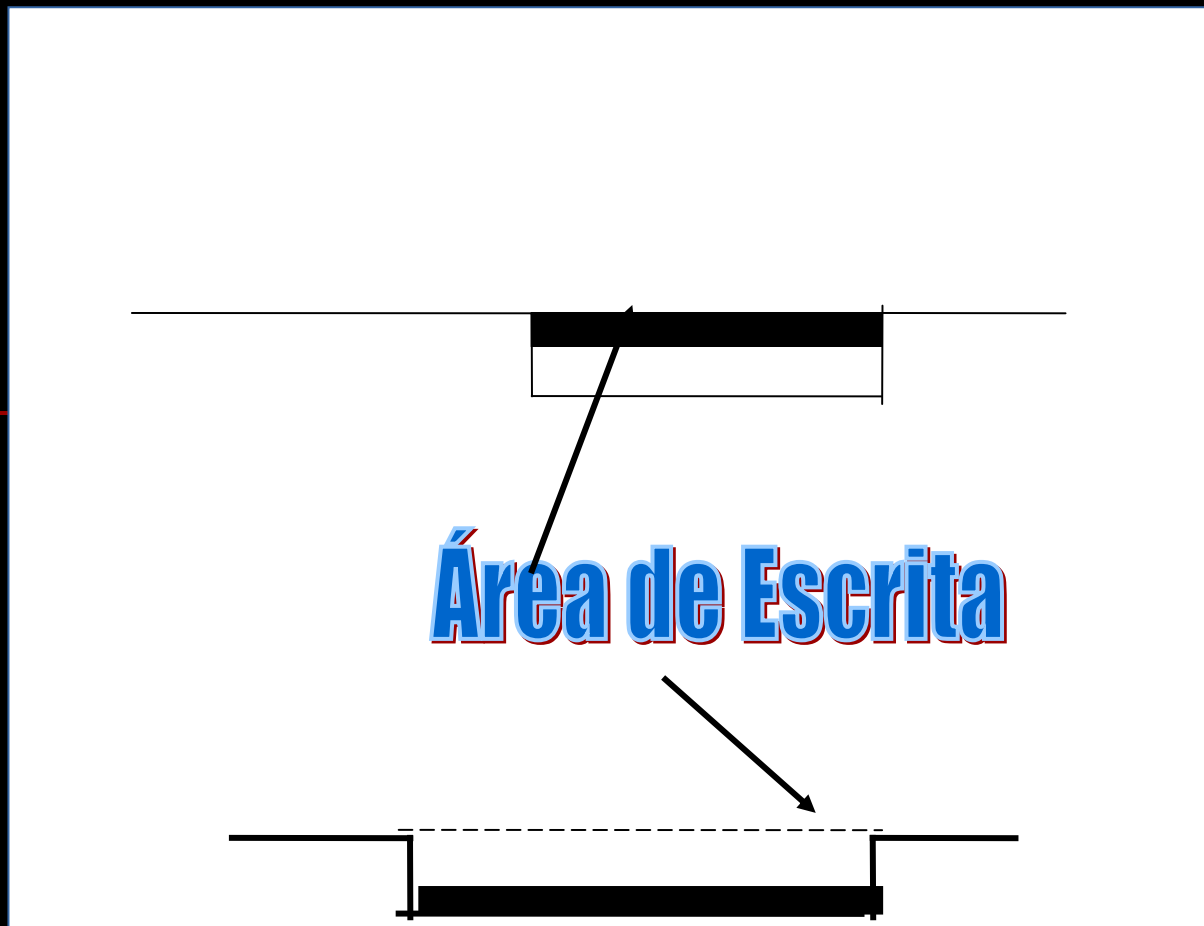
Tanino hidrolizado, ou condensado



Morfologia da tinta ferrogálica influência na deterioração

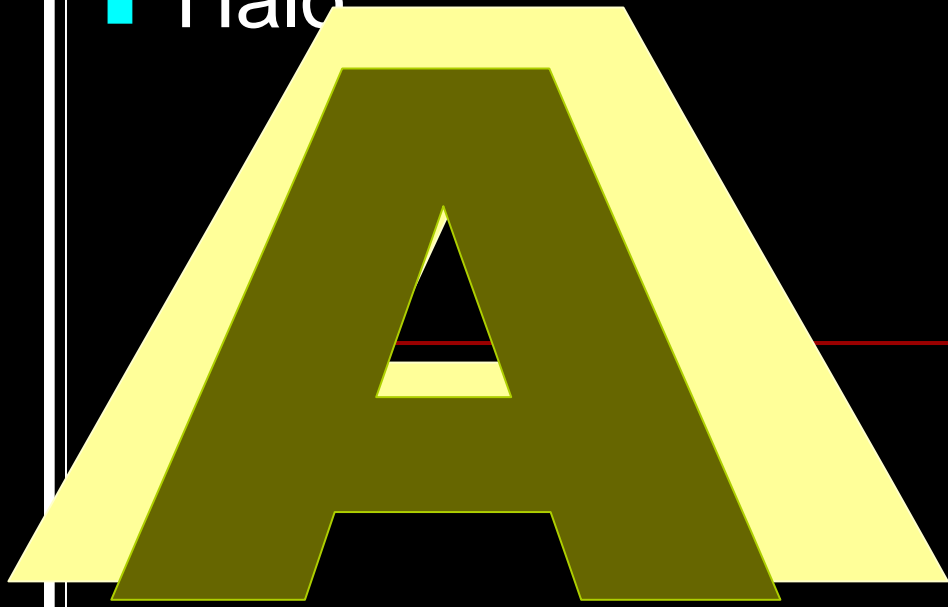
- Tinta nova

- Tinta velha



Sinais de deterioração 1

- Halo



Depósito de sais na superfície do documento



Reações secundárias da tinta

Formação de radicais orgânicos	Formação de peróxido de hidrogênio
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\cdot$ $\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HOO}\cdot + \text{Fe}^{2+}$ $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$ $\text{ROO}\cdot + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\cdot$	$\text{Fe}^{2+} + \text{HOO}\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ <p>H₂O₂ é descomposta pelo Fe⁺²</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{2+} + \text{HOO}\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot + \text{OH}^-$

Consequência da tinta ferrogálica no papel

- A intensificação da cor na tinta é o início da deterioração dos manuscritos
- Fatores de risco
- Relação entre constituintes da tinta
- T elevada
- UR elevada

Corrosão



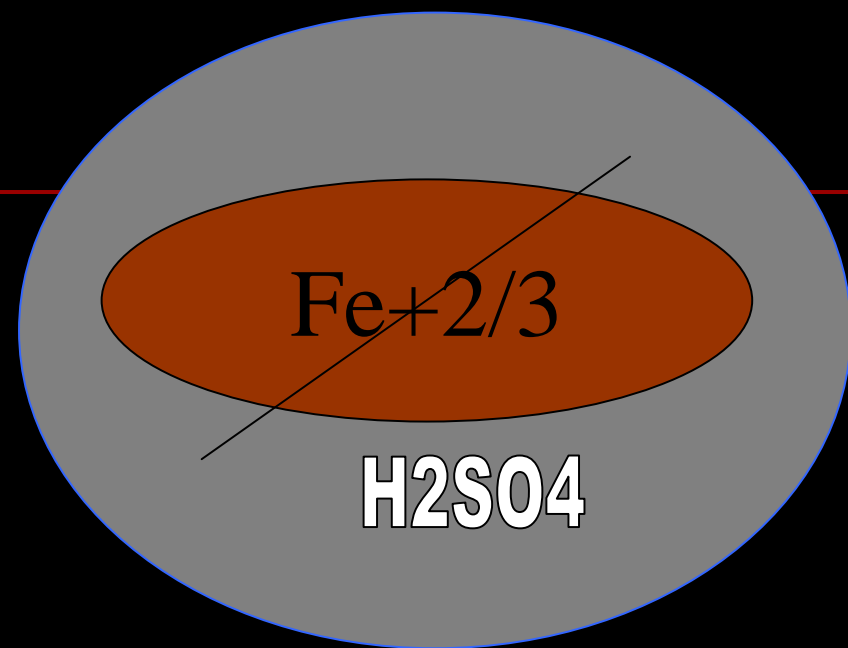
Desacidificação de tinta ferrogálica

- Não deve ser feita pelo método convencional
- Banhos de limpeza + desacidificação com Ca(OH)_2
- Entrada de água pode acelerar a deterioração dos documentos
- Acelera velocidade de oxiredox do Fe^{+2} da tinta
- Se não tem como tratar corretamente faça conservação preventiva do acervo
- Evitando sua deterioração

Desacidificação em manuscritos

- Antes da desacidificação
- Pulverizar documentos com
- H₂O/EtOH, ou CaHCO₃/EtOH
- Evitar fratura na região da tinta r

Início da ruptura
Área de escrita

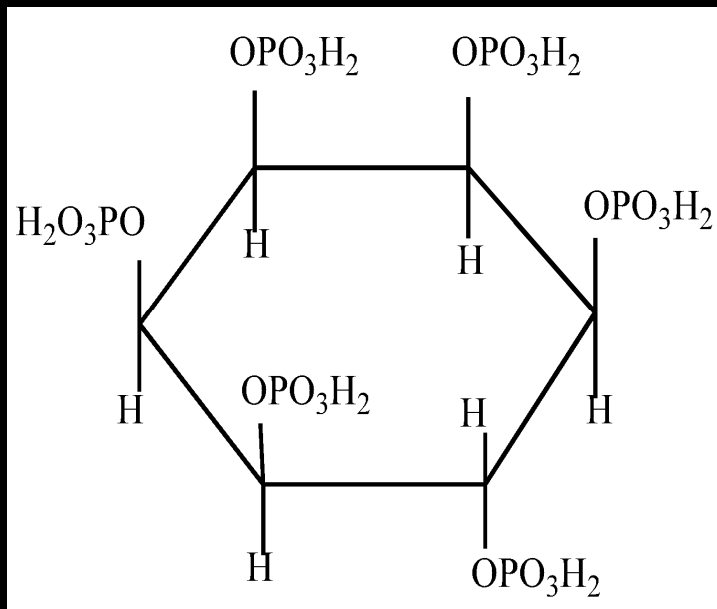


Desacidificação de tinta ferrogálica

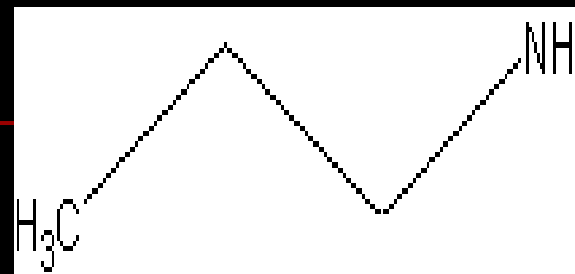
- | | |
|---|--|
| ■ Holandeses do NCIX | Eslovenos |
| ■ Fitato | Propil amina |
| ■ Desenvolveram
trata/o com fitato de
cálcio para bloquear
os íons Fe^{+2} livres | Fitato não bloqueia os
íons Cu^{+2} |
| ■ Impedindo sua
oxiredox | Propõem o uso da
propil amina para
inibir os ions Cu^{+2} |

Estrutura química dos quelantes

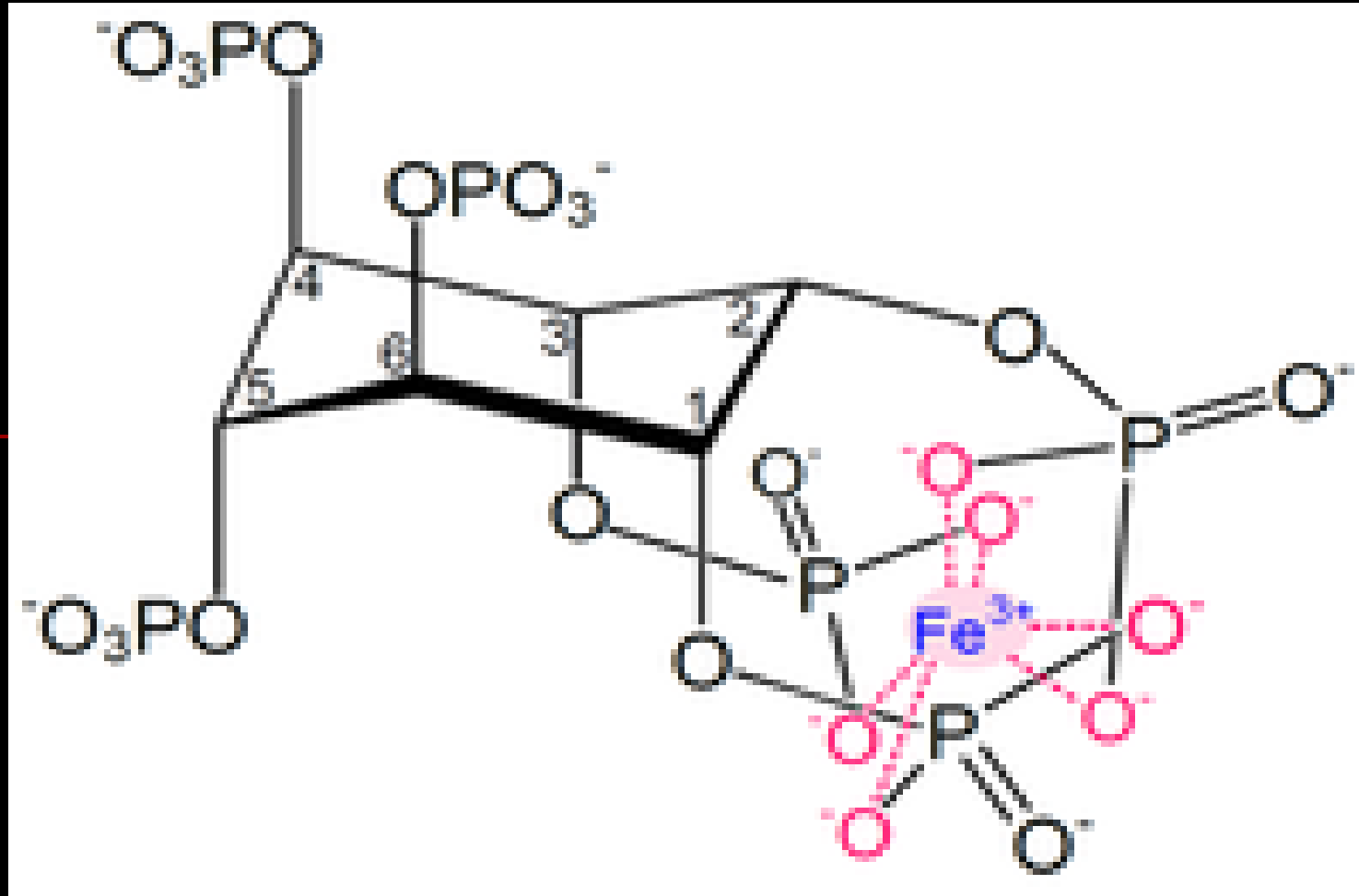
■ Ácido Fítico



Propil amina



Complexo ferro fitato

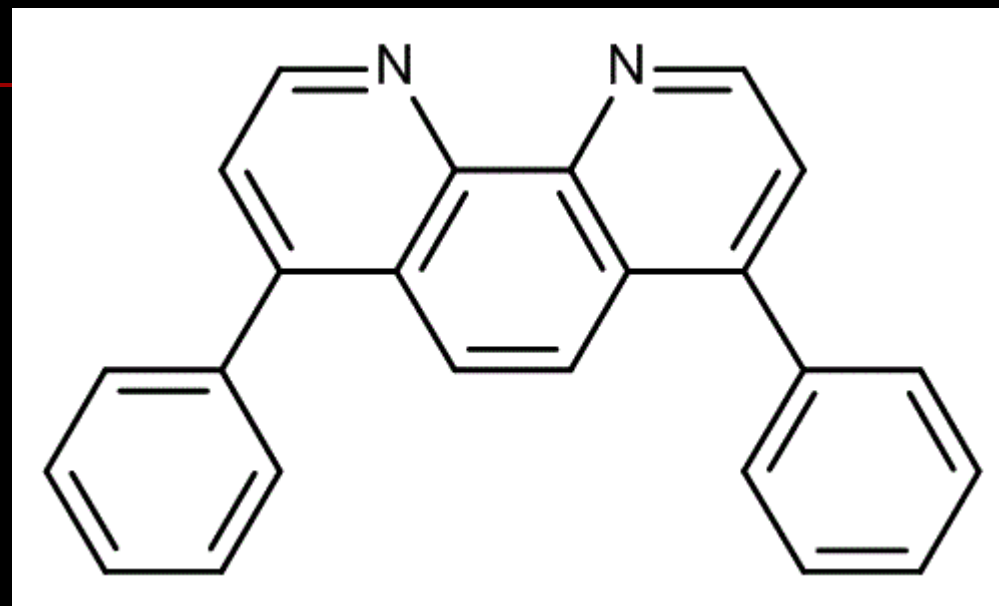


Fonte: <https://www.mdpi.com/2072-6643/5/8/3074/htm>

Teste com batofenantrolina

- Após desacidificação com fitato de Ca
- Verificar eficácia do tratamento
- Com batofenantirolina
- Indicar se todos íons Fe^{+2} estão quelados
- Não podem fazer reações de oxiredox

Batofenantrolina
4,7 difenil 1-10
fenantrolina



Conservação preventiva da tinta ferrogálica

- Controlar T e UR dos locais de guarda Documentos deteriorado
- Ar refrigerado não controla T e UR Tratamento com Fitato de Cálcio
- Equipamento para conforto ambiental Inibir corrosão da tinta
- Instalar climatizador

Envelhecimento do papel

- O papel é perecível, logo envelhece
- Devido oxidação da celulose, colas, cargas etc
- Neste a terminação alcoólica da celulose é oxidada
- Formando compostos coloridos e ácidos

A devolução da vida útil do papel deteriorado é feita pela restauração

Através da desacidificação e, ou do branqueamento



Desacidificação de acervos em suporte papel

- Definição
- Técnica para neutralizar a acidez do papel com o objetivo de aumentar sua durabilidade
- Deixando sobre as folhas uma reserva alcalina
- Procedimentos não são aplicáveis a documentos produzidos em papel alcalino

Desacidificação imersão



Banhos de limpeza em documentos em papel

- Banho de limpeza
- Início da desacidificação
- Tratamento inicial com água deionizada, facilitar a penetração do desacidificante nas fibras através da remoção dos produtos da degradação do papel
- Auxiliares detergentes, calor ou etanol
- Não é o tratamento de desacidificação

Desacidificação

- Banhos aquosos + produto alcalino
- Remover a acidez do papel
- Deixar reserva alcalina, protegendo-o de uma re-acidificação
- ~~Estimativa de durabilidade do papel ~1970~~
 - ✓ 50 mg de CaCO_3 = 1 meq ~100 anos
 - ✓ Papel desacidificado tem ~ 700mg de CaCO_3
 - ✓ Documentos desacidificados tem expectativa de durar ~ 1400 anos

Desacidificação convencional de acervos em suporte papel

- Imersão ou Flutuação
- Aumentar durabilidade de documentos
- Banhos de limpeza
- Utiliza coadjuvantes
- Calor, detergente ou EtOH
- Desacidificantes
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou $\text{CaH}[\text{CO}_3]_2$

Desacidificação imersão



Qualidade da água no Brasil para desacidificação

- Brasil: Solo ferruginoso (Silicatos e/ou Fosfatos Metálicos Mn, Co, Cu, Fe, Al, Cr, Ca, Mg, Na, Pb, Hg, Zn, Sn, Se, etc.)
- Deionizador: Retirar íons da H₂O
- Deixa teor de Fe > 10 ppm
- Fe apontado como metal deletério a celulose
- Europa: Solo Calcário,
- Utilizam água de torneira.



Métodos de desacidificação empregados no Brasil

- Método alemão
- 1º banho água a 40°C
- Pode utilizar coadjuvante
- 2º banho água T Amb
- 3º banho água T Amb
- 4º banho água T Amb
- 5º desacidificação
- Tempo 20 min cada
- Prod. Ca(OH)_2

Método Canadá CCI T
~40°C

1º banho água pH 7,0

2º banho água pH 8,0

3º banho água pH 9,0

pH do banho ajustado com sobrenadante da solução saturada de Ca(OH)_2

Tempo de tratamento 10 minutos cada banho

Desacidificação de papel revestido

- Os papéis revestidos e de baixa gramatura não devem ser desacidificados por banhos aquosos
- Os 1º sua superfície perde o brilho
- Os 2º se deformam ao serem lavados
- Por serem fabricados com fibras muito refinadas

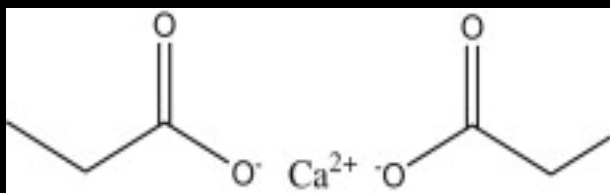
Reações químicas da desacidificação por imersão

- Reserva alcalina no papel como CaCO_3
 - Desacidificação com Bicarbonato de Cálcio.
 - $\text{Ca}[\text{H}(\text{CO}_3)]_2 \rightarrow \underline{\text{CaCO}_3} + \text{HOH} + 1/2\text{CO}_2$
-

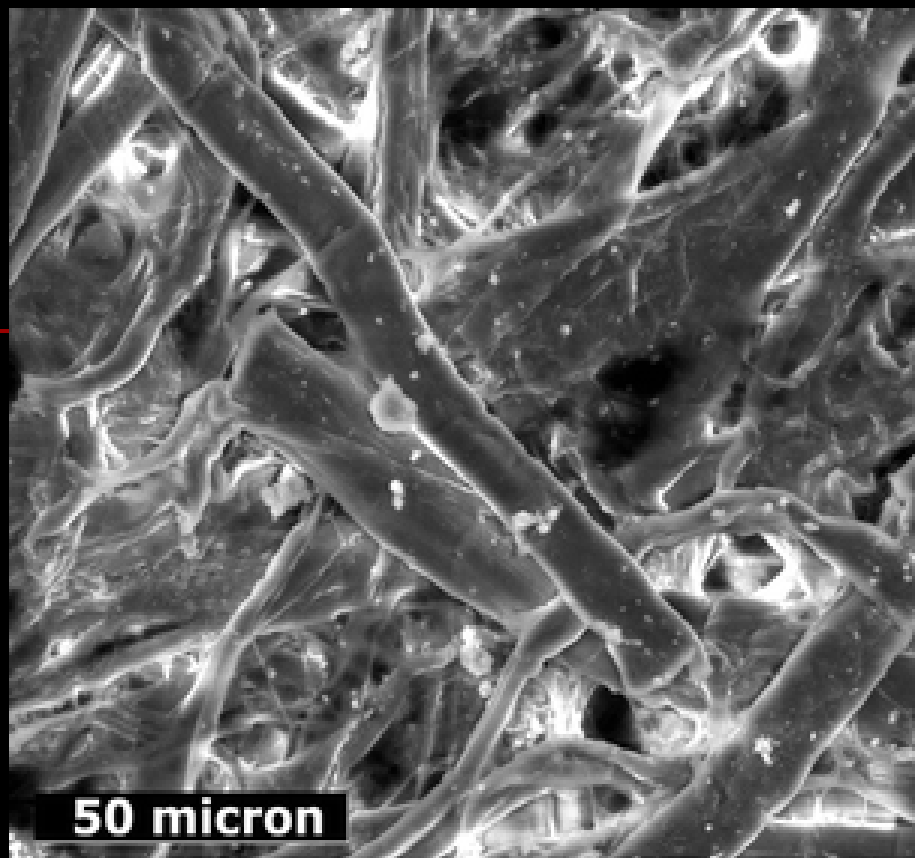
- Desacidificação com Hidróxido de Cálcio.
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \underline{\text{CaCO}_3} + \text{CO}_2$

ca(CO₃)₂incrustado no papel desacidificado

- 3 meses após a desacidificação ocorre a conversão química dos produtos dos banhos, em CaCO₃



Fotografia microscópio eletrônico



Os avanços na desacidificação

- Ano 2000 Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification

Rodorico Giorgi ,[†] Luigi Dei ,[†]
Massimo Ceccato ,[‡] Claudius Schettino ,[§] and Piero Baglioni
[†]

- Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, via della Lastruccia 3, Sesto Fiorentino, I-50019 Florence, Italy, Rifinizione Santo Stefano, Textile Finishing Company, Via Arezzo, 35 I-59100 Prato, Italy, and Book

Resumo disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la025964d>

<http://www.nature.com/news/2002/021022/full/news021021-1.html>

Desacidificação por imersão

- Vantagens
- Remove os produtos da deterioração do papel
- Deposito de $\text{CaCO}_3 > 500$ mg/ g papel
- Documento tem expectativa de vida maior que 1000 anos
- Produtos de fácil manuseio e aquisição
- Menor dano ao acervo

Desvantagens

Processo moroso

> tempo de execução

Manuseio com uso de EPIs

Menor custo



Desacidificação por asperção, etc

- | | |
|---|--|
| ■ Pulverização ou | Em massa |
| ■ Pincelamento | Aplicação em câmaras a vácuo |
| ■ Método utiliza pincelamento de produtos diluídos em metanol | Utiliza freon como propelente para aplicação |
| ■ Produtos | |
| ■ Metóxido de Magnésio | Amônia |
| ■ Isopropoxi isopropil magnésio | Morfolina |
| | Dez |

Desacidificação por pulverização

- Produtos
- ✓ Carbonato de Etil Mg,
- ✓ Carbonato de isopropo
- ✓ Isopropil magnesio
- Ph ~ 8-10

Wei T`o

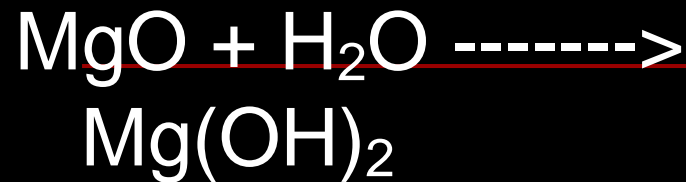


PAPER SAVE



Reação proposta para desacidificação por pulverização ou pincelamento

- Com composto de magnésio
- Reação 1 no papel
- Reação 2
- Ocorre com a acidez do papel



Sarah D. Stauderman, Irene Brückle, Judith J. Bischoff

Observations on the Use of Bookkeeper® Deacidification Spray for the Treatment of Individual Objects

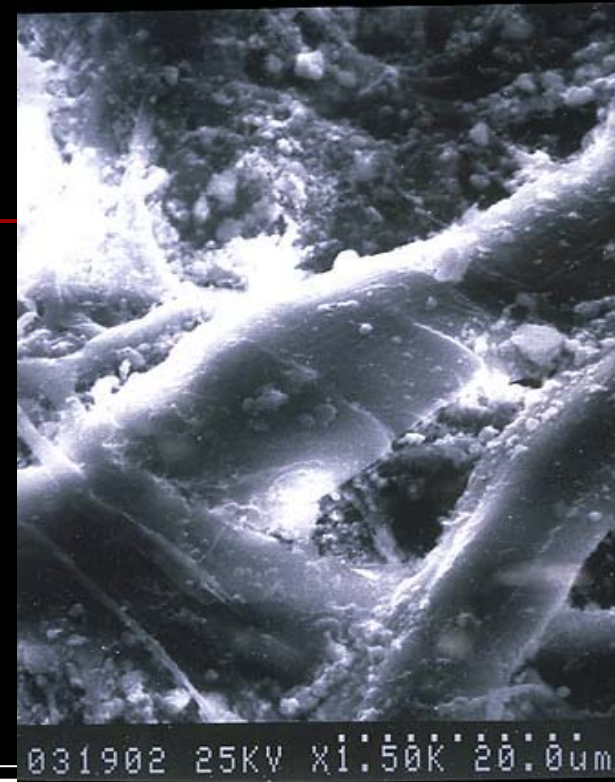
Disponível em:

<http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v15/bp15-17.html>

Depósito de $Mg(OH)_2$ em papel desacidificado por pulverização

Bookkeeper pH 9-10

SEM fotografia



Fonte: <http://www.universityproducts.com>

Fonte: <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v15/bp15-17.html>

Desacidificação em massa

- Iniciou-se no ano de 1960

- Katphalia Amônia

NH3OH

- Outros produtos

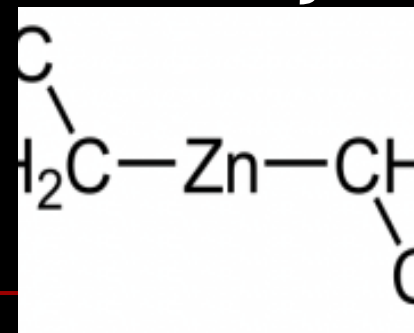
- ✓ Morfilona

Dietil zinco-DEZ

DEZ

Câmara de
desacidificação

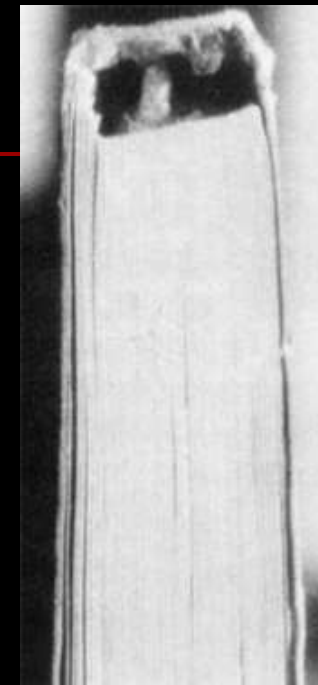
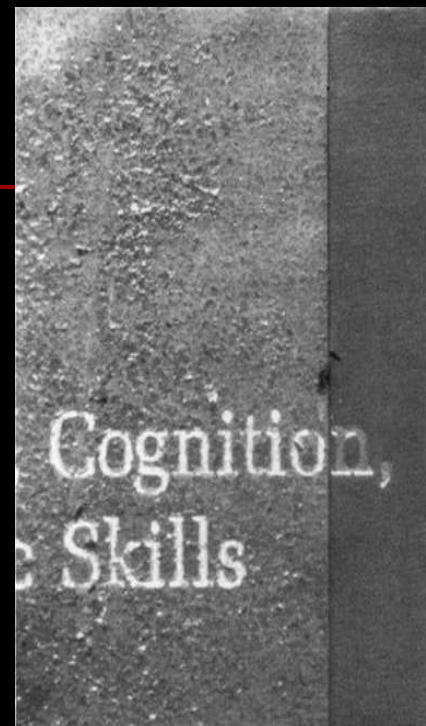
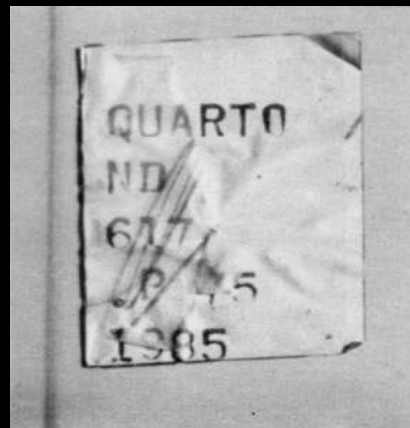
DEZ



Deterioração causada pela desacidificação com DEZ com DEZ

- Esta geralmente é realizada sem os testes de solubilidade
- Amolecimento e reação do fixativo de tintas

Amolecimento de adesivo da capa



Desacidificação por pulverização e em massa

- Vantagens
- Não precisa desmontar os encadernados
- Tratamento de muitos volumes ao mesmo tempo ?
- Não requer muitas H/h para o tratamento

Desvantagens

- Dependendo da acidez do papel sua remoção pode não ser eficiente
- Não remove produtos de degradação
- Pode manchar documentos
- Toxidez dos produtos

Envelhecimento do papel

- O papel é perene, logo

envelhece

- Devido oxidação da celulose, colas etc
- Celulose ROR
- Na deterioração rompe ligações R-O
- Celulose envelhecida
- R-CO-R
- Ou RCOOH

A reversão do envelhecimento do papel é feita pelo branqueamento

Reação oxiredox ou deslocamento



Clareamento de papel

História

- 1774 K. W. Scheele
- Descobre o cloro
- Sec XVIII branqueamento de tecido com NaHClO em 1 estágio
- Sec XIX
- Branqueamento de celulose similar
- Mesmos produtos para clarear tecido algodão

Sec XIX

Branqueamento de papel baseado em testes para caracterizar celulose para ind. De papel



Branqueamento de papel

- Visa o retorno da terminação alcoólica da celulose
- Reduzindo os terminais aldeídico e cetônico, redutores
- Que dão cor escura ao papel

È uma reação de oxidação e redução

Ocorre nas fibras de celulose do papel

Se mal conduzido o dano no papel é imenso e irreversível

Branqueamento de papel

- Antes realizado com produtos oxidantes
- Como KmnO_4 ou NaClO , cloramina T, etc.
- Se o branqueamento é com produtos Clorados, segue ~~neutralização com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$~~
- Evitar reação indesejável
- Branqueamento com produtos clorados e mal conduzido
- Pode causar deterioração irreversível manchas negras

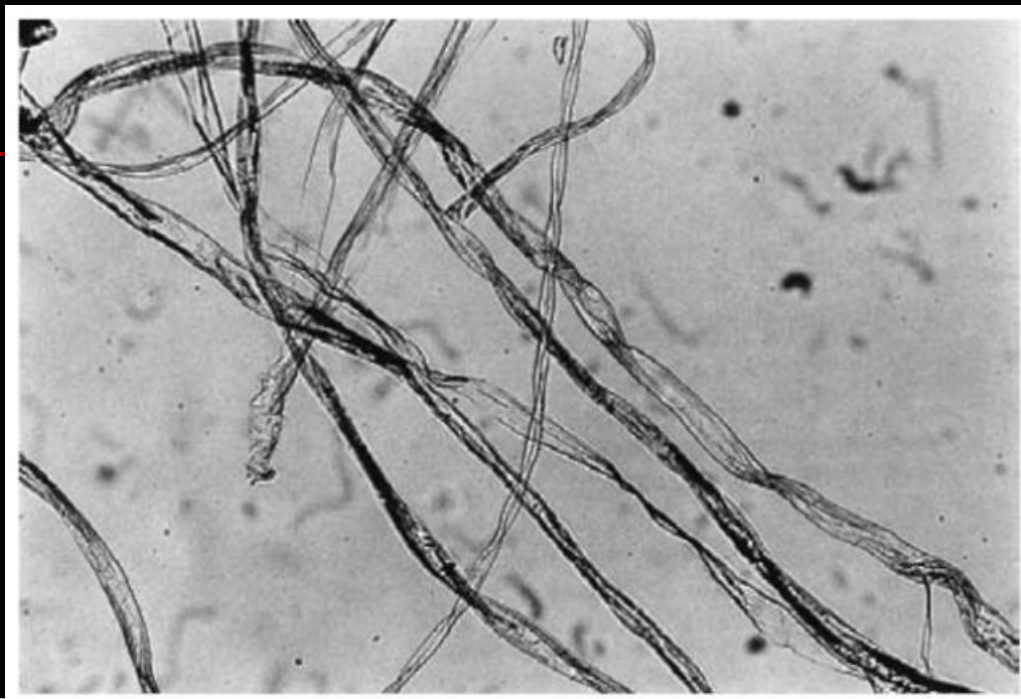
Formação de XS

Causa no documento danos maior que sua cor original

Além de tornar o papel pulvurulento

Clareamento por oxiredox causam problemas nas fibras

- Os oxidantes causam, deterioração da fibra
- Não atendem as cartas de restauro



Metodologias experimentais

- Clareamento solar
- Realizado com produtos da desacidificação
- Não há risco de tornar papel pulverulento
- Não forma S⁼ metálico

Condições de tratamento

iluminação luz artificial, fluorescente ou luz solar natural

H₂NH₃ pH 8-9 e etc.

Não é reação de oxiredox nas fibras

Branqueamento de solar papel

- Processo realizado com produtos menos danonos ao papel
- Realizado com solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}[\text{HCO}_3]_2$
- Podem ser utilizados outros produtos
- EtOH , H_2O_2

Branquento solar

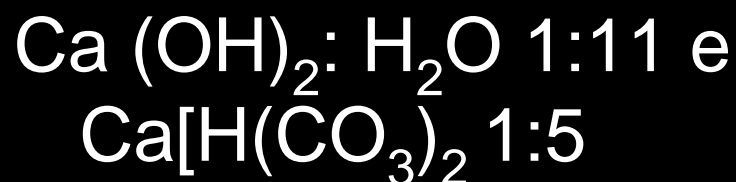


Clareamento Solar

- É uma reação de deslocamento dos produtos de deterioração do papel
- Podem ser utilizado vários produtos
- Não causa dano ao papel
- Não é uma reação de oxiredox nas fibras

Condições:

São descritas diversas, por ex:



Pode ser adicionar EtOH

Temperatura 20-30 °

Não pode ser feito com sol muito quente

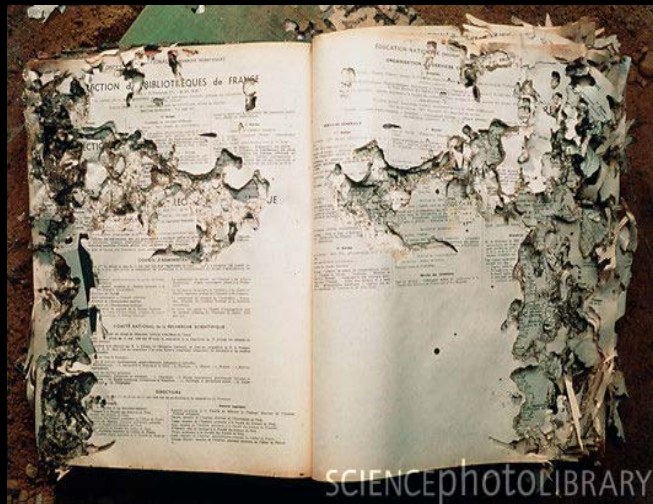
Critérios éticos do branqueamento

- As cartas de restauro descrevem que a restauração não pode interferir na integridade física do bem cultural
- No entanto, ao ser branqueado o mesmo perde a pátina da idade.
- A técnica melhora a leitura da obra
- Por isto o branqueamento é muito aplicado
- Principalmente em obras de arte sobre papel
- Para aumentar o valor estético e de comercialização

Desinfestação e desinfecção de acervo documental

- Desinfestação
- Controle e extermínio de insetos

Desinfecção
Controle de microrganismo

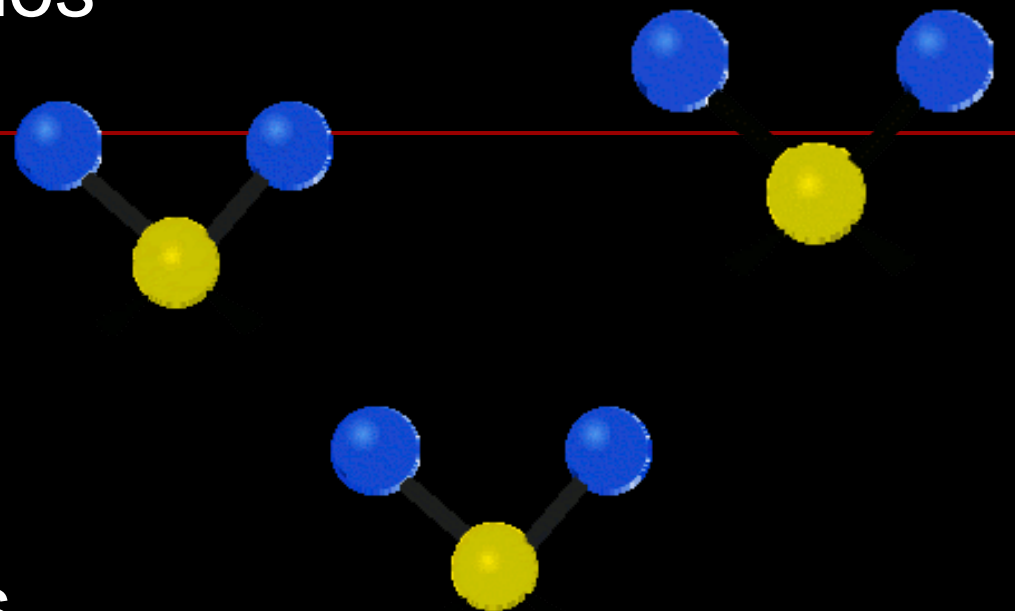


Fonte:http://justinmatott-snickers.blogspot.com.br/2011_12_01_archive.html

Entendendo os trabalhos científicos

- A química participa junto com a física nuclear dos métodos de análises para identificação de materiais na restauração
- Identificando materiais similares

Moléculas vibrando no IR



Considerações finais

- É importante o restaurador trabalhar junto a um profissional da química
- Este o ajudará a definir a utilização de produtos similares nas atividades de restauração de um bem cultural
- ---

Além disto, poderá adverti-lo e prevenir as reações adversas que podem ocorrer durante as atividades
- Em outras áreas da conservação a química também é aplicada, como por exemplo, na remoção de adesivos, etc.

Considerações finais

- A química como ciência cumpre seu papel na área de conservação
- Auxiliando na restauração de bens culturais
- Preservando o presente para o futuro
- Perguntas?????

Símbolos da química



Agradecimentos

- Organizadores do evento
- A FCRB
- ~~Colegas da COPAC/ AN~~

Fim

Muito obrigado

Contato

Antonio@arquivonacional.gov.br

~~Telefone 21- 21791245~~

Tintas metaloácida: degradação

- Tanino hidrolisado
- Tanino condensado

